

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-232716

(43)Date of publication of application : 10.09.1993

---

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

---

(21)Application number : 04-069836

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1992

(72)Inventor : SUZUKI TAKAHIRO  
ASHITANI SEIJI  
MURASE MASANORI  
BANDO KOJI  
OKANO SADA0

---

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE MEMBER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic sensitive member, i.e., photoreceptor, including an electric charge generating layer, which has excellent electric characteristics in electrophotographic terms and excellent tight attaching performance.

CONSTITUTION: An electrophotographic sensitive member is provided with an electric charge generating layer made from an electric charge generating material and a binder resin composed of two or more types of vinyl chloride-vinyl acetate copolymer having different number-average molecular weight. Therein the molecular weight distribution of the aux. binder resin lies on the higher weight side relative to the molecular weight distribution of the main binder resin, and the number-average molecular weight of the main binder resin ranges 10,000-40,000, and the difference in the number-average molecular weight between the main and aux. is over 5,000. Thereby the excellent traits of vinyl chloride- vinyl acetate copolymer such as tight attachment and the electric characteristics in electrophotographic terms can be maintained stably through a long run of productions.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-232716

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 G 5/05

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-69836

(22)出願日 平成4年(1992)2月19日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 鈴木 貴弘

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 芦谷 誠次

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 村瀬 正典

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】 優れた電子写真的電気特性および密着性を有する電荷発生層を含有する電子写真感光体を提供する。

【構成】 電荷発生材料と結着樹脂からなる電荷発生層を有する電子写真感光体であって、結着樹脂が、数平均分子量の異なる2種以上の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体から構成され、その副結着樹脂の分子量分布が、主結着樹脂の分子量分布に対して、高分子量側にあり、主結着樹脂の数平均分子量が10000~40000であり、主結着樹脂と副結着樹脂との数平均分子量差が5000以上であることを特徴とする。

【効果】 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の有している密着性や電子写真的電気特性の優れた特性を長期生産に対しても安定に維持することができる。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 電荷発生材料と結着樹脂からなる電荷発生層を有する電子写真感光体において、結着樹脂が、主結着樹脂と副結着樹脂よりなる平均分子量の異なる 2 種以上の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体から形成され、その副結着樹脂の分子量分布が、主結着樹脂の分子量分布に対して、高分子量側にあり、主結着樹脂の数平均分子量が 10000～40000 であり、主結着樹脂と副結着樹脂との数平均分子量差が 5000 以上であることを特徴とする電子写真感光体。

**【請求項 2】** 主結着樹脂と副結着樹脂との配合比が 1 : 0.2～0.5 であることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真感光体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、電荷発生層が、電荷発生材料と結着樹脂から構成された電子写真感光体に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 電子写真複写機は、年々高速化し、多様な紙サイズを複写できるものが開発されている。これに伴い、電子写真感光体もそれに対応できるような高光感度、長寿命のものが要求されている。また、近年、感光体機能を複数の部材に分担させる機能分離型電子写真感光体において、一般に、電荷発生層は光導電性を有する顔料微粒子を結着樹脂中に分散してなる層から形成されている。これらの結着樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジンなどの樹脂をあげることができる。これらの樹脂を選択する場合、要求される共通の性質は、顔料の分散性がよく、密着性に優れ、また、電子写真特性においても良好な電気的特性を持つことである。

**【0003】** ところで、上記した樹脂の中でも、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は、密着性や電子写真特性の電気特性において特に優れた特性を示すので好ましい。他方、電子写真感光体は、生産性にも優れていることが望まれる。生産性に関しては、電子写真感光体の製造時において、特殊な製法を用いることなく製造できることが好都合である。上記樹脂を用いた塗布液の塗布についてみると、一般的な溶剤を用い、長期の生産に対しても塗布液が安定していることが重要である。しかしながら、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を含む塗布液は、使用するうちに、上記した優れた特性が劣化してゆき、場合によっては、塗布に際しての塗れ性も悪くなり、塗

布むらが多数発生するという問題がある。すなわち、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を含む塗布液は、分散安定性が悪く、生産を続けるうちに、塗布液中の顔料が凝集したり沈降したりするため、塗布液の経時安定性が悪いという欠点を有している。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は、結着樹脂として、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を含む電荷発生層形成用塗布液を使用した電子写真感光体に関して、上記の問題点を解決することを目的としてなされたものである。したがって、本発明の目的は、結着樹脂として、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を含む電荷発生層を有する優れた特性を有する電子写真感光体を提供することにある。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明者等は、数平均分子量の異なる特定の二種類の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を用いると、本来、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の有している密着性や電子写真的電気特性の優れた特性を長期生産に対しても安定に維持することができ、分散安定性に優れた電荷発生層形成用塗布液が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、電荷発生材料と結着樹脂からなる電荷発生層を有する電子写真感光体において、結着樹脂が、主結着樹脂と副結着樹脂よりなる平均分子量の異なる 2 種以上の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体から形成され、その副結着樹脂の分子量分布が、主結着樹脂の分子量分布に対して、高分子量側にあり、主結着樹脂の数平均分子量が 10000～40000 であり、主結着樹脂と副結着樹脂との数平均分子量差が 5000 以上であることを特徴とする。本発明において、主結着樹脂と副結着樹脂との配合比は、1 : 0.2～0.5 であることが好ましい。

**【0006】** 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。図 1 は、本発明の電子写真感光体の実施例の模式的断面図である。図中、1 は導電性支持体、2 は下引き層、3 は電荷発生層、4 は電荷輸送層である。図 1

(a) と図 1 (c) の場合は、導電性支持体側に電荷発生層が設けられており、図 1 (b) および図 1 (d) の場合は、導電性支持体側に電荷輸送層が設けられている。また、図 1 (c) および図 1 (d) の場合は、導電性支持体状に下引き層が設けられている。

**【0007】** 本発明の電子写真感光体における導電性支持体としては、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケルなどの金属または合金のドラム及びシート、紙、プラスチックまたはガラス上に、アルミニウム、銅、金、銀、白金、パラジウム、チタン、ニッケルクロム、ステンレス鋼、銅-インジウムなどの金属を蒸着するか、金属箔をラミネートするか、またはカーボンブラック、酸化錫-酸化アンチモン粉、金属粉等を結着樹脂中に分散

し、塗布することによって導電処理したドラム状シート状、プレート状のものなどの公知の材料を用いることができる。さらに必要に応じて、導電性支持体の表面は、画質に影響のない範囲で、各種の処理を行うことができる。例えば、表面の酸化処理や薬品処理などを行うことができる。また導電性支持体と電荷発生層との間には、下引き層を設けてもよい。下引き層は、積層構造からなる感光層への電荷の注入を阻止すると共に、感光層を導電性支持体に対して一体的に接着保持させる接着層としての作用を示す。

【0008】下引き層に用いる樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース樹脂、カゼイン、ゼラチンなどの公知の樹脂を用いることができる。また、下引き層は、シランカップリング剤、ジルコニウムアルコキシドなどの有機金属化合物等を用いて形成することもできる。下引き層の厚みは、0.05～10 $\mu$ m、好ましくは0.1～2 $\mu$ mの範囲が適当である。

【0009】本発明において、電荷発生層には、電荷発生材料と共に、結着樹脂として、平均分子量の異なる二種以上の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を使用される。これら二種以上の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のうち、量の多い方を主結着樹脂、少ないほうを副結着樹脂とした場合、本発明においては、副結着樹脂となるものの分子量分布が、主結着樹脂となるものの分子量分

布に対して、高分子量側にあり、また、主結着樹脂の数平均分子量が10000～40000であり、主結着樹脂と副結着樹脂との数平均分子量差が5000以上であることが必要である。また、本発明においては、上記主結着樹脂と副結着樹脂との配合比は、1:0.2～0.5であることが好ましい。主結着樹脂の数平均分子量が10000よりも小さい場合には、塗布液の粘度が低下し、電荷発生材料の分散を良好に行うことができなくなる。また、数平均分子量が40000よりも高くなると、塗布液の粘度が高くなり過ぎ、実際に浸漬塗布を行う場合に、塗布速度が遅くなるなどの不具合が生じる。また、主結着樹脂と副結着樹脂との数平均分子量差が5000よりも少ない場合には、塗布液の分散安定性に対する効果が薄れ、単一分子量の結着樹脂を使用した場合と殆ど差異がなくなってしまう。また、主結着樹脂と副結着樹脂との配合比が1:0.2～0.5の範囲外の場合にも、塗布液の分散安定性に対する効果が薄れるので、上記の範囲にあることが望ましい。

【0010】本発明において使用する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は、塩化ビニルを主体としてなるものであって、マレイン酸、ポリビニルアルコール成分等の第3の単量体成分を少量含有していてもよい。塩化ビニルの共重合比は、60重量%、特に80重量%が好ましく、また、第3の単量体成分を含有する場合には、第3の単量体成分は3重量%以下が好ましい。本発明において使用することができる塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の具体例としては、ユニオンカーバイド社製の下記表1に例示するものがあげられる。

【0011】

【表1】

商品名	組成比（重量％）			数平均分子量
	塩化ビニル	酢酸ビニル	その他	
VYHH	86	14	—	20,000
VYHD	86	14	—	14,000
VYLF	88	12	—	8,000
VYNS-3	90	10	—	35,000
VAGH	90	4	2.3 <sup>1)</sup>	23,000
VAGD	90	4	2.3 <sup>1)</sup>	15,000
VROH	81	4	2.0 <sup>1)</sup>	8,000
VYES	67	11	3.0 <sup>1)</sup>	4,000
VYNS	60	32	—	12,000
VMCH	86	13	1 <sup>2)</sup>	21,000
VMCC	83	16	1 <sup>2)</sup>	15,000
VMCA	81	17	2 <sup>2)</sup>	8,000

## 1) ヒドロキシル量

## 2) マレイン酸量

【0012】電荷発生材料としては、セレンおよびセレン合金；CdS、CdSe、CdSSe、ZnO及びZnSなどの無機光導電体；金属または無金属フタロシアニン顔料；ビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料などのアゾ顔料；スクエアリウム化合物；アズレニウム化合物；ペリレン系顔料；インジゴ顔料；キナクリドン顔料、多環キノン顔料；シアニン色素；キサンテン占領；ポリ-N-ビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノンなどからなる電荷移動錯体；ピリリウム塩染料とポリカーボネート樹脂等があげられる。

【0013】電荷輸送層は、電荷輸送材料を主成分として構成される。電荷輸送材料としては、可視光に対して透明であり、かつ、電荷輸送能力を有するものであれば、特に制限されるものではなく、具体的には、イミダゾール、ピラゾリン、チアゾール、オキサジアゾール、オキサゾール、ヒドラゾン、ケタジン、アジン、ガルバゾール、ポリビニルカルバゾール等およびそれらの誘導体、トリフェニルアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベ

ンジジン誘導体等があげられる。必要に応じて、結着樹脂が併用されるが、結着樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリスルホン、ポリメタクリル酸エステル、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体などがあげられる。

## 【0014】実施例

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

## 実施例1

導電性支持体として、80mmφのアルミニウム製パイプを使用し、この上に、8-ナイロン樹脂（商品名：ラッカマイド5003、大日本インキ化学工業（株）製のメタノール／n-ブタノール混合溶液を、浸漬塗布により塗布して、120℃で10分間加熱乾燥を行い、膜厚1μmの下引き層を形成した。つぎに、電荷発生層形成用塗布液として、下記の成分よりなるものを準備した。

三方晶セレン

87重量部

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂（主結着樹脂）

10重量部

（VYHD、ユニオンカーバイト社製、

数平均分子量：14000）

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂（副結着樹脂）

3重量部

（VMCH、ユニオンカーバイト社製、

数平均分子量：21000）

## 酢酸n-ブチル

上記成分からなる混合物を、アトライターで24時間分散処理した。ついで得られた分散液30重量部に対して、酢酸n-ブチル57重量部を加えて希釈し、浸漬塗布液を得た。この浸漬塗布液を用い、アルミニウム製パイプ上の下引き層の上に浸漬塗布し、100℃において5分間加熱乾燥し、膜厚約0.1μmの電荷発生層を積層した。

【0015】つぎに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン10重量部、ポリカーボネートZ樹脂10重量部をモノクロルベンゼン80重量部に

無金属フタロシアニン

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂(主結着樹脂)

(VAGD、ユニオンカーバイト社製、

数平均分子量: 15000)

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂(副結着樹脂)

(VAGH、ユニオンカーバイト社製、

数平均分子量: 23000)

## 酢酸n-ブチル

上記成分からなる混合物を、ボールミルポットにとり、ミル部材として1/8インチφSUSボールを使用し、20時間ボールミリングした後、さらにn-ブチルアルコール50gを加えて希釈し、攪拌して電荷発生層形成用の分散液を調製した。得られた分散液を、アルミニウム製パイプ状の下引き層の上に浸漬塗布法により塗布し、乾燥して、膜厚0.5μmの電荷発生層を形成した。つぎに、実施例1と同様な方法で電荷輸送層を形成し、実施例1と同様なモニターを行った。得られた結果を表3に示す。

## 200重量部

溶解し、電荷輸送層形成用塗布液を調製した。この塗布液を、前記電荷発生層の上に塗布し、100℃で60分間、熱風乾燥して、膜厚2.5μmの電荷輸送層を形成した。この様にして作製された電子写真感光体において、製造時に発生する電荷発生層の塗膜むらの発生率を、塗布液調製後60日間にわたってモニターした。その結果を表3に示す。

## 【0016】実施例2

実施例1と同様にして下引き層を形成したアルミニウム製パイプに、以下の電荷発生層形成用塗布液を塗布した。

20重量部

20重量部

10重量部

## 450重量部

## 【0017】実施例3~6、比較例1および2

表2に示す組成の電荷発生層形成用分散液を用い、実施例1と同様にして電荷発生層を形成し、同様にして電子写真感光体を作製した。この電子写真感光体について、実施例1と同様なモニターを行った。それらの結果を表3に示す。なお、表2には、実施例1および2の場合についても示す。

## 【0018】

## 【表2】

	主結着樹脂 (数平均分子量)	副結着樹脂 (数平均分子量)	配合比 副/主	電荷発生材
実施例1	VYHD (14000)	VMCH (21000)	3/10	三方晶セレン
実施例2	VAGD (15000)	VAGH (23000)	10/20	無金属フタロ シアニン
実施例3	VYHH (20000)	VYNS-3 (35000)	5/10	三方晶セレン
実施例4	VMCA (8000)	VMCC (15000)	2/10	三方晶セレン
実施例5	VYHD (14000)	VMCH (21000)	10/10	三方晶セレン
実施例6	VAGD (15000)	VAGH (23000)	1/10	無金属フタロ シアニン
比較例1	VMCH (21000)	-	0/10	三方晶セレン
比較例2	VYHD (14000)	-	0/10	三方晶セレン

注) 主結着樹脂および副結着樹脂の記号は、全てユニオンカーバイト社製の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の商品名

【0019】

【表3】  
製造における塗布むら故障の発生率

	使 用 日 数				
	1日	15日	30日	45日	60日
実施例1	0%	0%	0%	5%	10%
実施例2	0%	0%	0%	0%	5%
実施例3	0%	0%	0%	3%	5%
実施例4	0%	0%	5%	10%	20%
実施例5	0%	0%	10%	15%	20%
実施例6	0%	0%	5%	15%	15%
比較例1	0%	5%	20%	35%	-
比較例2	0%	0%	10%	20%	40%

【0020】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、上記の構成を有するから、長期生産に対しても、電荷発生層の形成に際しての塗れ性の悪化や、塗布むらの発生がなく、本来塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の有している密着性や電子写真的電気特性の優れた特性を損なうことがない。

【図面の簡単な説明】

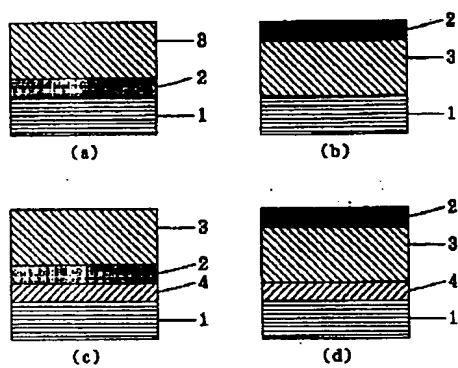
【図1】 本発明の電子写真感光体の実施例の模式的断面図である。

【符号の説明】

1…導電性支持体、2…下引き層、3…電荷発生層、4…電荷輸送層



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坂東 浩二  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 岡野 貞夫  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

